

В.М. Томашик¹, А.С. Станецька¹, З.Ф. Томашик¹, І.Б. Стратійчук¹, С.І. Будзуляк¹,
С.М. Калитчук¹, С.М. Галкін²

Формування полірованої поверхні кристалів нелегованого та легованого ZnSe травниками H₂O₂-HBr-етиленгліколь

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
03028 м. Київ, пр. Науки, 41, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ru

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
61001, м. Харків, пр. Леніна, 60

Розроблено бромвиділяючі травники H₂O₂-HBr-етиленгліколь для формування полірованої поверхні кристалів нелегованого та легованого ZnSe. Вивчено залежності швидкості розчинення кристалів від складу травників, їх перемішування та температури. Побудовано діаграми "склад травника – швидкість травлення" і встановлені концентраційні межі поліруючих розчинів. Оптимізовано склади поліруючих сумішей для травлення ZnSe методами хіміко-динамічного та хіміко-механічного полірування. Досліджено стан поверхні кристалів цинк селеніду методами електронної, атомно-силової мікроскопії та низькотемпературної фотолюмінесценції після механічної та хімічної обробки.

Ключові слова: кристал, цинк селенід, травильні композиції, поверхня, хіміко-механічне полірування, хіміко-механічне полірування.

Стаття постуила до редакції 23.05.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Формування полірованої поверхні кристалів є невід'ємною складовою технології виробництва приладів на основі напівпровідникових матеріалів. Оскільки всі способи різки вирощених кристалів на пластини супроводжуються інтенсивним механічним впливом на поверхню, на ній утворюється поверхневий порушений шар, який містить мікротріщини, деформації та інші супутні дефекти. Для зменшення його глибини застосовують процеси механічного шліфування, хіміко-механічного (ХМП) і хіміко-динамічного (ХДП) полірування. Однак, незважаючи на широке практичне використання напівпровідників типу A^{III}B^{VI} і виготовлення на їх основі різноманітних приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій та їх застосуванні як для ХМП, так і для ХДП.

В роботах [1-6] узагальнено літературні дані, присвячені різним видам обробки поверхні напівпровідникових сполук типу A^{III}B^{VI}, в тому числі механічному і хімічному поліруванню, а також селективному травленню. Для хімічної обробки поверхні напівпровідникових кристалів ZnSe застосовують бромвмісні травники, зокрема розчини елементарного броду в метанолі або етанолі. Так, автори [7] використовували розчин, що містить 0,4

об.% Br₂ в CH₃OH, для хімічного травлення кристалів ZnSe, орієнтованих в напрямку (111), при температурі кипіння. У [8, 9] напівпровідникові пластини цинк селеніду обробляли розчином 2 об. % Br₂ : 98 об. % CH₃OH при 273-283 К. При обробці напівпровідникових кристалів ZnSe розчином, що містить 0,5 об. % Br₂ в CH₃OH, спостерігається утворення ямок травлення на полірованій площині (111) [10]. Цей же розчин був використаний для хімічного травлення кристалів ZnSe з орієнтацією (111) після їх попередньої механічної обробки алмазною пастою зернистістю 0,25 мкм [11]. Процес травлення зразків нелегованого ZnSe автори [12] проводили розчином, що містить 10 об. % Br₂ в C₂H₅OH протягом 2 хв.

Однак у літературі відсутні систематичні та комплексні дослідження закономірностей ХДП і ХМП кристалів нелегованого та легованого ZnSe. Наявні результати носять переважно емпіричний характер і не враховують зв'язок кінетичних закономірностей розчинення кристалів з природою і властивостями компонентів травників. Не приділяється належної уваги залежностям характеру хімічного травлення від легування цинк селеніду, не встановлено вплив складу травильних композицій та гідродинамічних умов проведення процесів полірування на мікроструктуру поверхні і параметри її шорсткості.

Значна токсичність вихідних компонентів і низька технологічність бромвмісних розчинів викликають необхідність пошуку нових ефективних травників. Альтернативною заміною їм можуть бути бромвиділяючі травильні композиції, наприклад, розчини на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ [13, 14], в яких бром утворюється в процесі взаємодії компонентів травника. У науковій літературі не виявлено інформації щодо використання бромвиділяючих травників для хімічної обробки кристалів ZnSe. У зв'язку з цим виникає необхідність проведення комплексних досліджень для розробки процесів травлення поверхні зразків цинк селеніду.

Таким чином, метою даної роботи є дослідження закономірностей формування полірованої поверхні кристалів ZnSe нелегованого та легovanого домішками Al або Te методами хімічного травлення бромвиділяючими розчинами $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ -етиленгліколь (ЕГ) та оптимізація складів поліруючих травників на основі аналізу стану поверхні за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії і низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ).

I. Об'єкти дослідження та методика експерименту

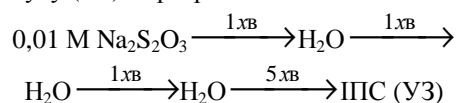
Дослідження проводили на монокристалічних пластинках: нелегованого ZnSe (I) – без термічного відпалу, ZnSe (II) – після термічного відпалу, а також легovanого алюмінієм або телуrom ZnSe, вирощеного методом Бріджмена. Із злиwkів за допомогою алмазного круга з внутрішнім ріжучим краєм (АКВР), який в процесі різки змочували дистильованою водою для охолодження, вирізали циліндри діаметром 51 мм і висотою 44-50 мм, а потім за допомогою струни з алмазним напиленням розділяли їх на пластини розміром $5 \times 5 \times (1-2)$ мм.

Різка напівпровідників супроводжується інтенсивним механічним впливом на кристал, в результаті чого, в залежності від природи матеріалів, отримана поверхня містить нерівності і деформований шар різної товщини, який можна частково видалити механічним шліфуванням. Так, в [15] показано, що в результаті різки алмазним кругом напівпровідникових кристалів ZnSe порушений поверхневий шар становить 100-150 мкм.

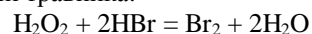
Розроблена нами методика включає два етапи попередньої обробки пластин селеніду цинку – шліфування абразивами і процес ХМП. Механічне шліфування кристалів ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили протягом 1 хв, обробляючи пластини із застосуванням водних суспензій абразивних порошоків М 10-М 5 в порядку зменшення їх зернистості. Процес проводили на скляному шліфувальнику, по чергово обробляючи пластини з обох сторін шліфувальною сумішшю кожного з абразивів. Далі пластини ретельно промивали теплою водою з додаванням невеликої кількості миючого засобу, потім кілька разів дистильованою водою і

висушували на повітрі. За даними роботи [16] після механічного шліфування товщина порушеного шару для нелегованого та легovanого ZnSe становить 10-30 мкм. Для його видалення і підготовки пластин до ХДП з їх робочої поверхні методом ХМП видаляли шар матеріалу товщиною 100-150 мкм з використанням розробленого нами універсального травника складу (в об. %): $10\text{H}_2\text{O}_2 - 10\text{HBr} - \text{ЕГ}$. Процес ХМП кристалів ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому батистовою тканиною, на який подавали приготовлений травильний розчин зі швидкістю 2 мл/хв. Кристали полірували протягом 5 хв при $T = 291 \text{ K}$, потім промивали 0,01 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного видалення залишків травника, далі декілька разів дистильованою водою і висушували на повітрі.

Процес ХДП ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили на установці для ХДП, що забезпечує відтворювані гідродинамічні умови режиму травлення, при яких досягається збереження геометричних параметрів і гладкість поверхні підкладки. Закріплені у фторопластовому диску на скляних підкладках кристали оберталися в ємності з травником зі швидкістю 86 хв^{-1} при 293 К впродовж 2 хв. Встановлено, що після ХДП зразки необхідно промивати при $T = 308 \text{ K}$ спочатку 0,01 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, дистильованою водою, потім ізопропіловим спиртом (ІПС) з використанням ультразвуку (УЗ) за розробленою нами схемою:



Травильні суміші необхідного складу готували з 40%-ної HBr ("ос.ч."), 35%-ного H_2O_2 ("х.ч.") і ЕГ ("ч.д.а."), змішуючи компоненти в певному порядку в кількостях, відповідно до їх об'ємного співвідношення в травильній композиції. Після цього приготвлені розчини витримували протягом 2 годин для протікання хімічної взаємодії між вихідними компонентами травника:



При використанні ЕГ в складі травильних композицій регулюється процес утворення Br_2 в результаті протікання вищевказаної реакції і підвищується в'язкість розчинів, що сприяє формуванню поліруючих травильних композицій та розчиненню речовин, які утворюються в результаті хімічної взаємодії.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення з використанням електронного індикатора TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,2$ мкм. Дослідження стану поверхні напівпровідникових кристалів ZnSe після різних видів обробки проводили за допомогою настільного електронного мікроскопа JEOL JCM-5000 NeoScope при збільшенні $\times 10\,000$.

Морфологію поверхні кристалів після різних етапів механічної і хімічної обробки досліджували при кімнатній температурі на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope I фірми Digital

Instrument в режимі періодичного контакту. Для вимірювань використовували кремнієві зонди NCH – 50 з номінальним радіусом вістря ≈ 10 нм.

Для досліджень оптичних та люмінесцентних спектрів використовували автоматизовану експериментальну установку на основі оптичного монохроматора МДР-23 та уніфікованої терморегульованої системи УТРЕКС. Для збудження ФЛ використовувався твердотільний лазер неперервної дії з довжиною хвилі 405 нм і потужністю 40 мВт. Система реєстрації вихідного сигналу побудована на основі неохолоджуваного фотоелектронного помножувача ФЭУ-100, прецизійного підсилювача з високим значенням параметру “сигнал-шум” та системи керування.

II. Результати та обговорення

У процесі вивчення закономірностей ХДП нелегованих і легованих кристалів ZnSe в розчинах H_2O_2 –HBr встановлено, що найбільш перспективними для створення поліруючих травників середніми швидкостями зняття матеріалу (12-22 мкм/хв) є розчини, що містять 10-16 об. % H_2O_2 в HBr. Однак шляхом введення в такий травник розчинника для зменшення концентрації активного компонента в розчині можна досягти менших значень швидкостей полірування і значного покращення поліруючих властивостей. При формуванні травильних композицій H_2O_2 –HBr–розчинник як розчинник нами використано ЕГ, який характеризується досить великою в'язкістю.

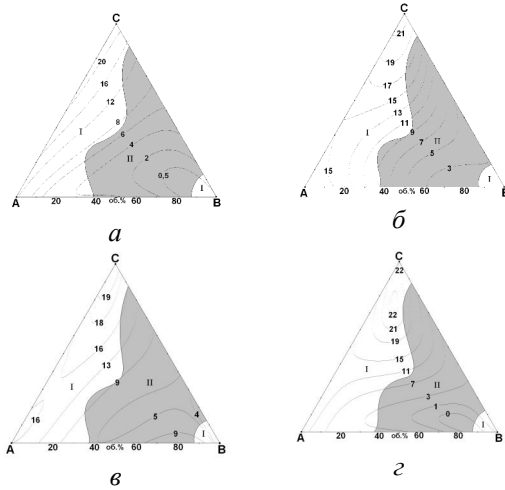


Рис. 1. Концентраційна залежність ($T = 293$ К та $\gamma = 86$ хв $^{-1}$) швидкості травлення (мкм/хв): (а) – ZnSe (I), (б) – ZnSe (II), (в) – ZnSe (Al), (г) – ZnSe (Te) при об'ємному співвідношенні $H_2O_2 : HBr : EG$ в вершинах А, В, С: А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80, С – 16 : 84 : 0 (I – область поліруючих та II – неpolіруючих розчинів).

Для експериментальних досліджень вибрали концентраційний інтервал розчинів, обмежений трикутником ABC, де об'ємне співвідношення компонентів $H_2O_2 : HBr : EG$ в вершинах становило відповідно (в об. %): А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80, С – 16 : 84 : 0. За даними досліджень залежностей

швидкостей травлення нелегованого та легованого ZnSe від складу травильних композицій H_2O_2 –HBr–ЕГ ($T = 293$ К, $\gamma = 86$ хв $^{-1}$) з використанням методу симплексних ґраток Шеффе [17] побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення”, а також визначено концентраційні межі поліруючих (область I) і неpolіруючих (область II) розчинів (рис. 1).

Як видно з рис. 1, мінімальні швидкості розчинення досліджуваних зразків ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) спостерігаються в розчинах, збагачених ЕГ (кут В трикутника ABC), а максимальні – у травниках, що прилягають до кута С. При порівнянні наведених діаграм видно, що вони схожі між собою, характеризуються подібним розташуванням ізоліній швидкостей травлення, а також розмірами і розташуванням областей поліруючих розчинів, що може свідчити про однотипний механізм взаємодії вищевказаних напівпровідників з досліджуваними розчинами. Встановлено, що поліруючі суміші формуються при співвідношенні компонентів (в об. %): (10-16) H_2O_2 : (58-90) HBr : (0-30) ЕГ (інтервал I), зі швидкостями ХДП в межах 12-22 мкм/хв і (10-11) H_2O_2 : (10-20) HBr : (69-80) ЕГ (інтервал II), при $v_{ХДП} = 1-1,5$ мкм/хв.

Дослідження залежностей швидкостей розчинення (v) від температури і швидкості обертання диска (g) проводили в поліруючому розчині складу (в об. %): 10 H_2O_2 + 70 HBr + 20 ЕГ. Ці дослідження дозволяють судити про стадії лімітування процесу розчинення [16]. Графічні залежності швидкостей розчинення від швидкості обертання диска, побудовані в координатах $v^{-1} \sim g^{-1/2}$ при $\gamma = 36-120$ хв $^{-1}$ ($T = 293$ К), і від температури ($\ln v \sim 1/T$) в інтервалі $T = 283-308$ К (при $\gamma = 86$ хв $^{-1}$) представлені на рис. 2.

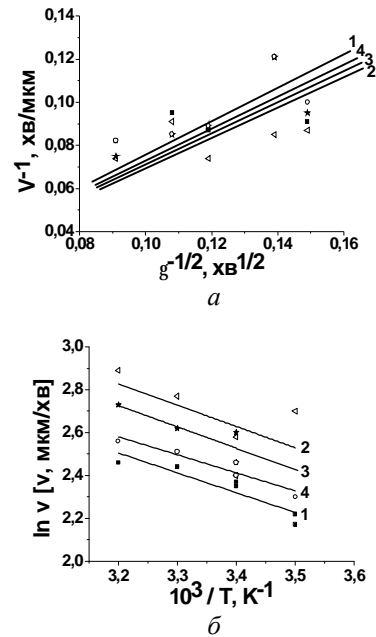


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) поверхні кристалів (1) – ZnSe (I), (2) – ZnSe (II), (3) – ZnSe (Al) та (4) – ZnSe (Te): (а) – від швидкості перемішування травника ($T = 293$ К) та (б) – від температури ($\gamma = 86$ хв $^{-1}$) в розчині складу (об. %): 10 H_2O_2 – 70HBr – 20ЕГ.

Як видно з рис. 2, а, прямі 1-4 можна екстраполювати в початок координат, що згідно [18] свідчить про лімітування процесів взаємодії ZnSe з досліджуваними розчинами H₂O₂-HBr-EG стадіями дифузії. Значення уявної енергії активації (E_a) та логарифма передекспоненціального множника (ln C_E), визначені з результатів дослідження залежності ν травлення від температури (рис. 2, б), підтверджують лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями, оскільки для всіх досліджуваних матеріалів значення E_a < 35 кДж/моль (табл. 1).

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) і логарифм передекспоненціального множника (ln C_E) процесу розчинення ZnSe в розчинах системи H₂O₂-HBr-EG

Напівпровідник	E _a , кДж/моль	ln C _E
ZnSe (I)	7,6 ± 1,5	5,5 ± 0,6
ZnSe (II)	8,1 ± 6,3	6,0 ± 2,5
ZnSe (Al)	8,2 ± 3,5	6,0 ± 1,4
ZnSe (Te)	7,0 ± 1,3	5,3 ± 0,5

Результати, отримані за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії поверхні ZnSe після обробки методами ХМП і ХДП в розчині (в об. %): 10 H₂O₂ – 70 HBr – 20 EG, підтверджують високу якість обробленої поверхні, оскільки параметри її шорсткості відповідають полірованій поверхні напівпровідникових матеріалів і складають 2-14 нм. (рис. 3). Таким чином, контрольована швидкість полірування досліджених матеріалів в межах 12-22 мкм/хв дозволяє використовувати розроблені поліруючі травники для зменшення товщини пластин до заданих розмірів.

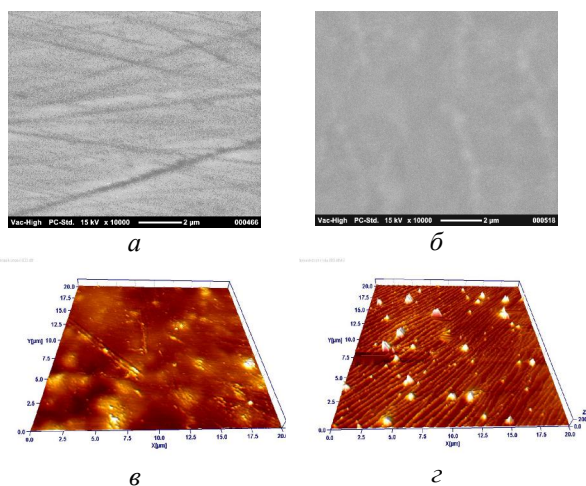


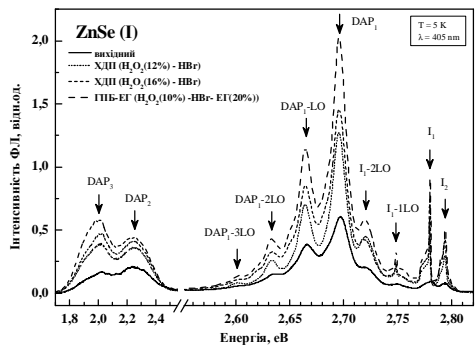
Рис. 3. Електронна мікроскопія поверхні кристалів ZnSe: (а) – після різки АКВР та механічного шліфування абразивними порошками; (б) з наступним ХМП розчином складу (об. %) : 10H₂O₂ – 10HBr – 80 EG та ХДП розчином (об. %) : 16 H₂O₂: 84 HBr, а також атомно-силова мікроскопія: (в) – ХМП розчином (об. %) : 10H₂O₂ – 10HBr – 80EG та ХДП розчином (об. %) : 16 H₂O₂: 84 HBr (г).

В спектрах низькотемпературної (Т = 5 К) ФЛ пластин монокристалічного ZnSe чітко проявляються екситонні лінії ФЛ та крайова люмінесценція (з підвищенням температури інтенсивність свічення вказаних областей різко падає). Як відомо, вказані області ФЛ дуже чутливі до безвипромінювальних втрат на поверхні та в приповерхневій області. Тому метод низькотемпературної ФЛ застосовується для вивчення стану поверхні після відповідних обробок (шліфування, механічне полірування, хімічне травлення тощо).

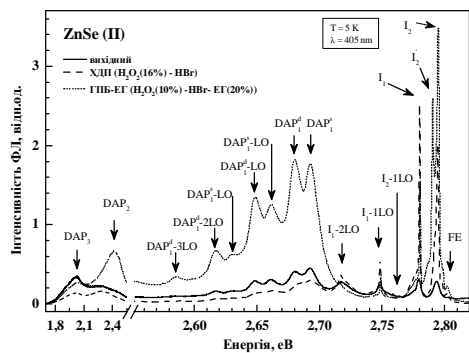
Для нелегованого ZnSe домінуючим є випромінювальна рекомбінація екситонно-домішкових комплексів та донорно-акцепторних пар (DAP), а також фононні (LO) повторення деяких оптичних переходів. В літературі описуються два типи смуг, обумовлені зв'язаними на донорах екситонами I₂ (I₂^{deep} и I₂^{shallow}) з положеннями відповідно 2,796 та 2,798 eВ [19]. Домішка донорного типу обумовлена власними дефектами, оскільки характерна для монокристалів ZnSe, які в процесі синтезу не легувалися. Міжвузловий атом цинку (Zn_i), вакансія селену (V_{Se}) або комплекси, пов'язані з Zn_i і V_{Se}, вважаються основними домішками донорного типу в ZnSe. Два типи смуг випромінювання обумовлені зв'язаними на акцепторах екситонами I₁ (I₁^{deep} и I₁^{shallow}) з положеннями відповідно 2,782 eВ і 2,792 eВ також характерні для спектрів ФЛ нелегованого ZnSe. Добре відомо, що смуга при 2,792 eВ обумовлена вакансією цинку (V_{Zn}), а її фононне повторення (LO) чітко спостерігається в спектрі з положенням при 2,761 eВ (енергія подовжнього LO-фонона для ZnSe становить 31,8 меВ [20]). У роботі [21] були детально проаналізовані спектри низькотемпературної ФЛ нелегованих та легваних алюмінієм і телуrom монокристалів ZnTe після шліфування та хіміко-механічних обробок (ХМП + ХДП) для одного типу бромвиділяючого травника. Було показано, що застосування H₂O₂ як окисника сприяє утворенню поліруючих травників.

Застосування різних травильних композицій дозволяє визначити їх оптимальний склад для досягнення максимального поліруючого ефекту як для нелегованих, так і для легваних кристалів ZnSe. На рис. 4 представлено спектри низькотемпературної ФЛ вихідних нелегованих кристалів ZnSe (I) та ZnSe (II) та після їх обробки травильними композиціями. Видно, що спостерігається значне зростання інтенсивності всіх смуг ФЛ і, відповідно, збільшення інтегральної інтенсивності ФЛ. Це означає, що стан поверхні після проведення ХДП із застосуванням різних складів травника значно покращується завдяки зменшенню темпу безвипромінювальної рекомбінації. Зростання інтегральної інтенсивності для відпаленого зразка ZnSe (II) навіть дещо більше, ніж для зразка ZnSe (I). Крім того, значно зростає інтенсивність екситонних ліній I₁ та I₂ та порівняно інтенсивною є лінія вільних екситонів FE (у спектрах вихідних кристалів не фіксується через занадто

слабку інтенсивність). У крайовій ФЛ значною інтенсивністю характеризується дуплетна смуга DAP1 (з мілкими та глибокими акцепторами відповідно DAP_1^a і DAP_1^b). Дані фактори вказують на високу якість поверхні нелегованих кристалів ZnSe в результаті обробок із застосуванням H_2O_2 -HBr-EG. (Перелік, позначення і енергетичне положення смуг низькотемпературної ФЛ досліджуваних зразків ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe(Al) та ZnSe(Te) наведено в табл. 2.)



а



б

Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції нелегованого невідпаленого (а) та відпаленого (б) монокристалічного ZnSe до та після відповідної хіміко-механічної обробки: T = 5 К. (Спектр ФЛ для ХДП (H_2O_2 (12%)-HBr) не приводиться, оскільки він практично такий же, як і для ХДП (H_2O_2 (16%)-HBr)).

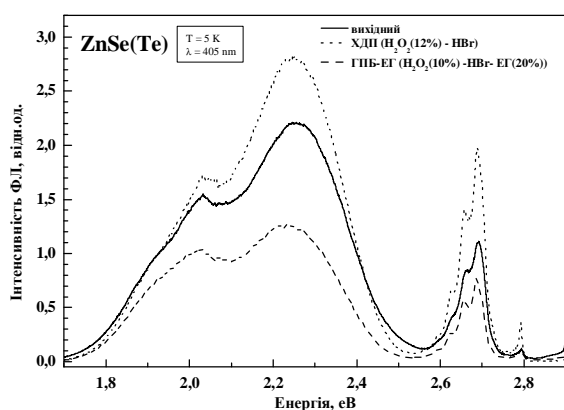


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції легованого телуrom монокристалічного ZnSe до та після відповідних хіміко-механічних обробок: T = 5 К (Спектр ФЛ для ХДП (H_2O_2 (16%)-HBr) не приводиться, оскільки він за формою та інтенсивністю майже не відрізняється від вихідного спектра).

Стосовно впливу “м’яких” травильних композицій, які містять EG, на ФЛ легованих монокристалів ZnSe (Te) та ZnSe(Al) картина дещо інша. Травлення кристалів ZnSe(Te) із застосуванням травильної композиції H_2O_2 -HBr-EG призводить до зменшення інтенсивності ФЛ приблизно вдвічі (рис. 5), а для кристалів ZnSe (Al) навпаки – відбувається незначне зростання інтегральної інтенсивності (в ~ 1,7 рази при обробці H_2O_2 -HBr-EG) (рис. 6). Слід зазначити, що для кристалів ZnSe (Te) спостерігалось незначне збільшення інтегральної інтенсивності ФЛ після хіміко-динамічного полірування, в той час як для ZnSe (Al) ХДП призводило до зростання інтегральної інтенсивності ФЛ у 6-10 разів відносно вихідних зразків. Даний факт може свідчити про те, що після механічної обробки кристалів на поверхні формується порушений шар, для видалення якого замість “м’яких” травильних композицій типу H_2O_2 -HBr-EG слід застосовувати більш продуктивний процес хіміко-динамічного полірування. З іншого боку, “м’які” травильні композиції можуть бути застосовані для контрольованого зменшення товщини досліджуваних зразків, не погіршуючи при цьому структуру поверхні.

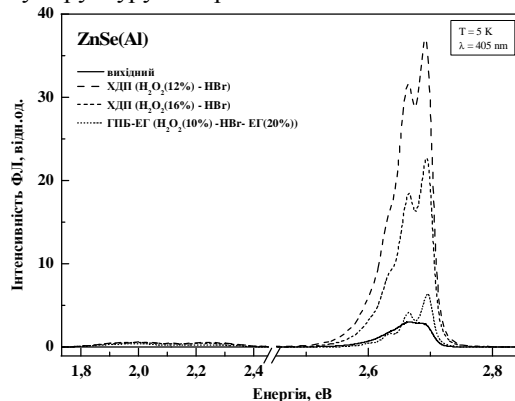


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції легованого алюмінієм монокристалічного ZnSe до та після відповідних хіміко-механічних обробок: T = 5 К.

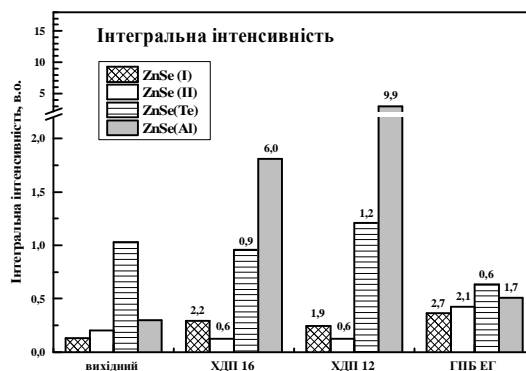


Рис. 7. Гістограма інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції нелегованих і легованих монокристалів ZnSe до і після технологічних обробок: числа зверху стовпчиків – відношення інтегральної інтенсивності ФЛ після відповідної обробки поверхні кристала до інтегральної інтенсивності ФЛ вихідних (необроблених) кристалів.

Положення ліній низькотемпературної ФЛ досліджуваних зразків

Зразок	Положення ліній (eV)								
	FE	I ₂	I ₁	I ₁ -LO	I ₁ -2LO	D ^s AP	D ^d AP	DA Ag, SA	DA Cu
ZnSe (I)	–	2,794	2,780	2,749	2,718	2,697	–	2,25	2,03
ZnSe (II)	2,802	2,794	2,780	2,748	2,717	2,692	2,681	2,25	2,03
ZnSe(Al)	–	–	–	–	–	–	2,684	2,24	2,03
ZnSe(Te)	–	2,793	–	–	–	2,692	–	2,25	2,03

Результати досліджень низькотемпературної ФЛ для кристалів ZnSe можуть бути представлені у вигляді порівняльної діаграми (рис. 7), з якої добре видно, яким чином обробка та травильні композиції впливають на інтегральну інтенсивність ФЛ. Аналіз співвідношень інтенсивності свідчить про те, що процеси ХДП із застосуванням H₂O₂-HBr-EG призводять до збільшення інтегральної інтенсивності ФЛ внаслідок інтенсивного зменшення концентрації центрів безвипромінювальної рекомбінації, а, отже, і про покращення якості поверхні даних зразків.

Розроблені нами бромвиділяючі травильні композиції мають ряд переваг в порівнянні з традиційними бромвмісними травниками. Їх застосування дозволяє уникнути необхідності використання складного технологічного обладнання, забезпечує простоту процесу приготування травильних розчинів при кімнатній температурі, дає можливість регулювати швидкість розчинення напівпровідника шляхом введенням різної кількості в'язкого компонента (EG) та отримувати високоякісну поліровану поверхню кристалів ZnSe.

Автори вдячні старшому науковому співробітнику, кандидату фіз.-мат. наук Литвину П.М. за дослідження морфології поверхні зразків ZnSe методом атомно-силової мікроскопії, проведені в Центрі колективного користування ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН.

Висновки

Досліджено процеси хімічного розчинення напівпровідникових кристалів ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) бромвиділяючими травниками

H₂O₂-HBr-EG. Побудовано відповідні діаграми “склад травника – швидкість травлення” та визначено концентраційні межі поліруючих розчинів. Оптимізовано склади поліруючих травників H₂O₂-HBr-EG і режими проведення ХДП. Методами електронної і атомно-силової мікроскопії та низькотемпературної ФЛ вивчено стан поверхні кристалів після різних етапів механічної і хімічної обробки розробленими нами травниками і підтверджено високу якість полірування поверхні. Показано, що проведення процесів ХМП і ХДП досліджених матеріалів призводить до зростання інтегральної інтенсивності ФЛ.

Томашик В.М. – вчений секретар ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, доктор хімічних наук, професор;

Станецька А. С. – аспірант ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, кандидат хімічних наук;

Стратійчук І. Б. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, кандидат хімічних наук;

Будзуляк С.І. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, кандидат фізико-математичних наук;

Калитчук С.М. – старший науковий співробітник ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, кандидат фізико-математичних наук;

Галкін С.М. – старший науковий співробітник Інституту сцинтиляційних матеріалів НАНУ, кандидат технічних наук.

- [1] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Неорган. материалы. 29 (5), 717-718 (1993).
- [2] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Неорган. материалы. 30 (12), 1498-1503 (1994).
- [3] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.В. Любченко, А.В. Фомин, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 28, 3-15 (1994).
- [4] В.Н. Томашик, Неорган. материалы. 31 (3), 313-317 (1995).
- [5] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, Неорган. материалы. 33 (12), 1451-1455 (1997).
- [6] З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, Конденсир. среды и межфаз. границы. 4 (4), 336-341 (2002).
- [7] W.C. Hughes, C. Boney, M.A.L. Johnson et al., J. Cryst. Growth. 175/176, 546-551 (1997).
- [8] R. Tenne, R. Naak, R. Triboulet, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 91 (6), 597-599 (1987).

- [9] R. Tenne, Y. Mirovsky, Y. Greenstein, D. Cahen D, J. Electrochem. Soc. 129 (7), 1506-1512 (1982).
- [10] A. Sagar, W. Lehmann, I.W. Faust, J. Appl. Phys. 11, 5336-5338 (1968).
- [11] J. Gautron, C. Raisin, P. Lemagson // J. Phys. D. Appl. Phys. 15, 153-161 (1982).
- [12] N. Sankar, K. Ramachandran, C. Sanjeeviraja, J. Cryst. Growth. 235, 195–200 (2002).
- [13] И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Журн. неорган. химии. 49 (12), 153-156 (2004).
- [14] І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратийчук, Фізика і хімія твердого тіла. 6 (4), 618-621 (2005).
- [15] И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Журн. неорган. химии. 49 (12), 153-156 (2004).
- [16] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин, Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников (Радио и связь, Москва, 1982).
- [17] Ф.С. Новик, Р.С. Минц, Ю.С. Малков, Заводская лаборатория. 29 (7), 840 – 847 (1967).
- [18] В.А. Перевошиков Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников, Высококачественные вещества. 2, 5 – 29 (1995).
- [19] K. Yoshino, H. Mikami, K. Imai, M. Yoneta, T. Ikari, Physica B. 302, 299 – 306 (2001).
- [20] H. Tews, G. Neu, J. De-Sheng, Phys. Rev. B. 24, 7321 – 7328 (1981).
- [21] З.Ф. Томашик, І.Б. Стратийчук, С.І. Будзуляк, А.С. Кравцова, В.М. Томашик, С.М. Галкін, О.О. Сосницька, С.М. Калитчук, Д.В. Корбуляк, Л.А. Демчина, Фізика і хімія твердого тіла. 13 (3), 728-732 (2012).

V.M. Tomashyk¹, A.S. Stanetska¹, Z.F. Tomashyk¹, I.B. Stratiychuk¹, S.I. Budzuliak¹,
S.M. Kalytchuk¹, S.M. Galkin²

Formation of Polished Surface of Undoped and Doped ZnSe crystals by H₂O₂–HBr– Ethylene Glycol Etchants

¹V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauki Ave., Kyiv,
e-mail: tomashyk@isp.kiev.ru

²Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Lenin Ave, Kharkiv

The process of chemical polishing of the undoped and doped ZnSe crystals surface with H₂O₂ – HBr – ethylene glycol bromine emerging etchants has been studied. The dependence of the samples polishing rate on the concentration of H₂O₂ in basic solution, its stirring and temperature have been investigated. The phase diagrams of "etchants compositions – etching rate" have been constructed. The concentration regions of polishing solutions and the surface state after chemical etching have been established using atomic force, electron microscopy and low temperature photoluminescence. It was shown that the zinc selenide crystals surface state is improved after chemical etching. The concentration regions of polishing solutions for various types of ZnSe treatment have been found: to remove the damaged layer, to control the etching rate, to obtain samples of a given thickness.